

Проведен анализ дефектной структуры перовскитоподобных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$). Показано, что поведение кислородной нестехиометрии описывается в рамках модели локализованных носителей заряда, при этом упорядочение кислородных вакансий описано как образование электростатических кластеров $(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{Ba}'_{\text{Sm}})^{\bullet}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$ (M=Fe, Co, Ni)

Гребенюков В.С.⁽¹⁾, Чупахина Т.И.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский государственный горный университет

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Твердые растворы никелатов лантана со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, фазовым расслоением, высокой проводимостью, кислородной нестехиометрией неожиданно проявили себя как диэлектрики с гигантской диэлектрической проницаемостью [1]. Диэлектрические свойства оксидов, принадлежащих к данному гомологическому ряду, по данным работы [2] обусловлены зарядовым упорядочением за счет неравномерного распределения зарядов. С точки зрения свойства – структура, на диэлектрические свойства влияют искажения додекаэдров AO_9 , (A – PЗЭ, ЦЗЭ). Совместимость октаэдров BO_6 (перовскитных блоков) и додекаэдров AO_9 , характеризует фактор толерантности $t = [(r_{\text{A}} + r_{\text{O}})/2 + r_{\text{O}}]/(r_{\text{B}} + r_{\text{O}})^{1/2}$, где r_{A} , r_{O} , r_{B} – эффективные ионные радиусы La, Sr, Ni и O. Для получения сравнительной структурно-химической информации исследовалась возможность изоморфизма В-катионов в изучаемых оксидах и влияние изоморфного замещения на структурные искажения.

Установлено, что допирование по позициям Ni в твердых растворах $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$ металлами Fe, Co, Cu приводит к существенному изменению структурных параметров и электрических свойств. Был проведен сравнительный анализа изменений параметров элементарной ячейки и размеров замещающих катионов, находящихся в различном зарядовом и спиновом состоянии. Корреляция между кристаллохимическими характеристиками и радиусами катионов выполняется при условии нахождения Co^{3+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии. Сравнительный анализ длин связей металл-кислород подтверждает это предпо-

ложение. Так, в рассматриваемом нами ряду длина связи металл - апи-кальный кислород (Me-O2) увеличивается от значения 2,16 Å для Fe до 2,35 Å для Cu. В структуре типа K_2NiF_4 октаэдры практически всегда имеют некоторую степень искажения (сжаты в плоскости ab и вытянуты вдоль оси c) и фактически представляют собой бипирамиды. Однако, степень искажения может существенно возрастать, если в позиции В находится Ян-Теллеровский ион. Замещение Ni на Co приводит к уменьшению длины связи Me-O1; расстояние Me-O2 практически не изменяется, поскольку Co^{3+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии не являются Ян-Теллеровскими ионами. Использование подхода, предложенного в [2], позволило установить, что корреляция диэлектрических характеристик и искажения координационных полиэдров связана, в основном, с деформацией связей (La,Sr)-O1 и (La,Sr)-O2b. Снижению диэлектрической проницаемости соответствуют более низкие величины нормированных длин связей. Исходя из полученных данных можно предполагать, что при фиксированном содержании кислорода лучшие диэлектрические характеристики будет иметь сложный оксид, содержащий железо, так как нормированные величины длин связей в этом твердом растворе наиболее близки к единице. Отметим, что керамический образец $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$ имеет наименьшую проводимость.

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et al. //Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 122903.

2. Chen-Yang Shi., Zhong-Bo Hu., Yong-Mei Hao. // Journ. of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 1333.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-03-00103 и РПО РАН № 12-У-3-1016.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $MnS - Lu_2S_3$

Миникаева Г.Ф., Монина Л.Н.

Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесия в системе $MnS-Lu_2S_3$ свыше 1000 К. В [1] указывается на образование соединения $MnLu_2S_4$ (структурный тип шпинели). Температура, характер плавления и концентрационные интервалы существования не известны. Экспериментально подтверждено образование сложного сульфида $MnLu_2S_4$ при соотношении исходных сульфидов 1MnS:1Lu₂S₃ [2]. На рентгенограмме образца, содержащего 50 мол. % Lu₂S₃, охла-